

## ⑫ 特 許 公 報 (B2)

昭56-10767

⑤ Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 昭和56年(1981)3月10日

H 01 F 1/10  
C 04 B 35/406730-5 E  
7417-4 G

発明の数 1

(全3頁)

1

2

## ⑮高周波用酸化物磁性材料

審 判 昭 51-4560

⑯特 願 昭 46-93414

⑰出 願 昭 46(1971)11月19日

公 開 昭 48-57195

⑱昭 48(1973)8月10日

⑲発 明 者 山田谷時夫

川崎市生田字大谷4896番地松下技  
研株式会社内

⑳発 明 者 中山靖彦

川崎市生田字大谷4896番地松下技  
研株式会社内

㉑発 明 者 町田育彦

川崎市生田字大谷4896番地松下技  
研株式会社内

㉒発 明 者 星敏春

川崎市生田字大谷4896番地松下技  
研株式会社内

㉓出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地

㉔代 理 人 弁理士 中尾敏男

外 1 名

㉕引用文献

特 公 昭 43-5344(JP, B1)

## ㉖特許請求の範囲

1 式  $\{Y_{3-2x-y}Ca_{2x+y}\}Fe_{5-x-y}Zr_yV_xO_{12}$  で表わされ、 $x$  が  $0.2 \leq x \leq 0.8$ ,  $y$  が  $0.2 \leq y \leq 0.7$  の範囲である Y-Ca-V 系ガーネット型結晶構造を有する高周波酸化物磁性材料。

## 発明の詳細な説明

本発明は  $Y_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $V_2O_5$  を主成分とするガーネット型結晶構造を有する高性能高周波用酸化物磁性材料に関するものである。

高周波用磁性材料として重要な特性は、その周波数に応じて室温に於ける飽和磁化の値が一系列

の材料に於て可変である事、キュリー温度が室温にくらべて充分高い事、磁気共鳴半値巾  $\Delta H$  が充分小さい事が望ましい。

従来の高周波用磁性材料としては Y-Ca-V 系ガーネット型フェライトがあり、その組成比を変える事により、飽和磁化の値を任意に調整する事が可能であり、飽和磁化を低下させた時に於てもキュリー温度の低下が少いという特徴を有している。

10 しかしながら磁気共鳴半値巾  $\Delta H$  については 80 ~ 100 エルステッド程度であり、Y 系ガーネット型フェライト単結晶の  $\Delta H$  に比較して著しく大きな値を示す。

本発明の特徴とする物質は Y-Ca-V 系ガーネット型フェライトに於て、組成の一部をジルコニウム (Zr) で置換したガーネット型結晶構造を有する酸化物磁性材料で特に UHF 帯からマイクロ波帯の高周波領域に有効な材料である。

本発明にかかる磁性材料によると、Y-Ca-V 系ガーネットに比べて、小さな  $\Delta H$  を有すると同時に、飽和磁化の値を任意に調整する事が可能であり、飽和磁化の低下に伴うキュリー温度の低下も少いという特徴を有している。

本発明の特徴とする酸化物磁性材料は

25  $\{Y_{3-2x-y}Ca_{2x+y}\}Fe_{5-x-y}Zr_yV_xO_{12}$  の分子式で一般的に示され、分子式の中の  $x$  及び  $y$  の値を適当に変化する事により室温に於ける飽和磁化の値を 1900 ガウス以下の任意の値に調整する事が可能である。第 1 図に  $y = 0.5$  の場合の飽和磁化の変化を示す。

一方強磁性共鳴巾  $\Delta H$  については、その物質の磁気異方性と材料の空孔率によつて強く影響をうけ、一般的に次の式によつて表現される。

$$\Delta H_1 = \frac{2.07 G (2K_1 / M_s)^2}{4 \pi M_s} \quad \text{但し、} |K_1| / M_s \ll 4 \pi M_s$$

$$\Delta H_2 = 1.5 (4 \pi M_s) P$$

ここで  $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$  は夫々磁気異方性、空孔率

3

から生ずる強磁性共鳴半値巾であり、 $K_1$ は磁気異方性常数、 $P$ は空孔率、 $G$ は1の程度の因子である。したがって $K_1$ を出来るだけ小さく、かつ、非常に高密度の焼結体を作製することにより、強磁性共鳴巾を小さくすることができる。

Y-Ca-V系ガーネット型フェライトに対してはZrは焼結性を妨げないため、Feの一部をZrに置換し、適量のZrを入れることによつて $K_1$ を小さくすることができ $\Delta H$ を小さくすることができる。

本発明の酸化物磁性材料は、前記分子式中の $x$ と $y$ の値を適当に変化することにより、 $K_1/M_s$ の値を変化させ、磁気異方性による共鳴巾への影響を小さくすることが出来、しかも焼結処理により、空孔率を小さくし、空孔率による共鳴巾への影響を最小におさえる事が出来る。第2図に $x=0.7$ の場合のZr量を変化させた場合の共鳴巾 $\Delta H$ の変化を示す。

第3図は組成の一部をZrで置換しない場合( $y=0$ )と置換した場合( $y=0.5$ )の $\Delta H$ の変化をVの置換量 $x$ に対して示したものである。同図からわかるように、Vを含んでいても、Zrの置換がない $y=0$ のときは $\Delta H$ が大きく高周波特性は改善されない。これに対し組成の一部をZrで置換すると、 $\Delta H$ が非常に小さくなり高周波特性が大きく改善される。

本発明に関する磁性材料の製造は原料の秤量、混合、第一次仮焼、粉碎、第二次仮焼、成型、本焼の順序で行い、飽和磁化の測定は磁気天秤、 $\Delta H$ の測定は9 GHzに於て行つたものである。

実験によると $\{Y_{3-2x-y}Ca_{2x+y}\}Fe_{5-x-y}Zr_yV_xO_{12}$ の分子式に於て $0 < 2x+y \leq 3$ 、 $0 < x < 1.5$ の範囲に含まれるガーネット型結晶構造を有する酸化物磁性材料に於て特に良い結晶が得られた。 $2x+y > 3$ 、 $x \geq 1.5$ に於てはガーネット相以外の異相を生じてしまうため好ましくない。

#### 実施例 1

$Y_{1.1}Ca_{1.0}Fe_{3.8}Zr_{0.5}V_{0.7}O_{12}$  ( $x=0.7$ ,  $y=0.5$ )の場合原材料 $Y_2O_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $V_2O_5$ を所要のモル比に秤量、ボールミルで混合し、950℃空气中で5時間仮焼後、粉碎し、再び1150℃酸素中で仮焼した。

再び粉碎後、プレス成型し、1290℃酸素中で

4

8時間本焼した。この様にして得られた試料はX線的にガーネット型結晶の単相である事が確認された。磁気測定の結果によれば飽和磁化970 Gauss、キュリー温度149℃の値が得られた。

5 この焼結材料より0.75mm直径の球をつくり、9 GHzに於て強磁性共鳴巾を測定した結果 $\Delta H \approx 3.8$  エルステッドの値が得られた。この $\Delta H$ の値は試料球の状態、即ち、球の表面上の仕上げ、球の直径等にも依存する。それらの状態を改善する事により $\Delta H$ の値はさらに小さくする事が出来、多結晶焼結体に於て非常に小さな強磁性共鳴巾が本発明にかかる物質に於て得られた。

#### 実施例 2

$Y_{1.35}Ca_{1.05}Fe_{4.05}Zr_{0.25}V_{0.7}O_{12}$  ( $x=0.7$ ,  $y=0.25$ )の場合、実施例1と殆んど同様な条件で試料を作製し、飽和磁化、 $\Delta H$ 、キュリー温度の測定を行つた。

その結果によれば飽和磁化800 Gauss、 $\Delta H \approx 15$  エルステッド、キュリー温度195℃の値が得られた。

#### 実施例 3

$Y_{1.0}Ca_{1.1}Fe_{4.2}Zr_{0.5}V_{0.3}O_{12}$  ( $x=0.3$ ,  $y=0.5$ )の場合、実施例1と殆んど同様な条件で試料を作成し、飽和磁化、 $\Delta H$ 、キュリー温度の測定を行つた。

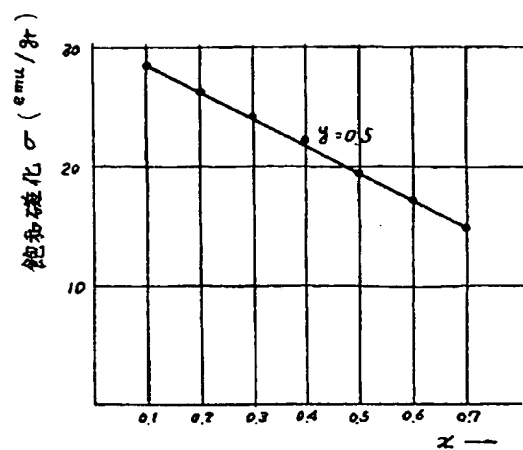
その結果によれば飽和磁化1850 Gauss、 $\Delta H \approx 4$  エルステッド、キュリー温度166℃の値が得られた。

以上の実施例からみてわかるように本発明の物質はY-Ca-V系ガーネット型フェライトに適量の $ZrO_2$ を置換する事によつて、強磁性共鳴巾 $\Delta H$ を改善し、同時に飽和磁化の値を変化させる事が出来る。この $\Delta H$ の値はさらに焼結条件、プレス成型の条件等を改善することにより空孔率を低める事を通じて、さらに低下させる事が可能である。

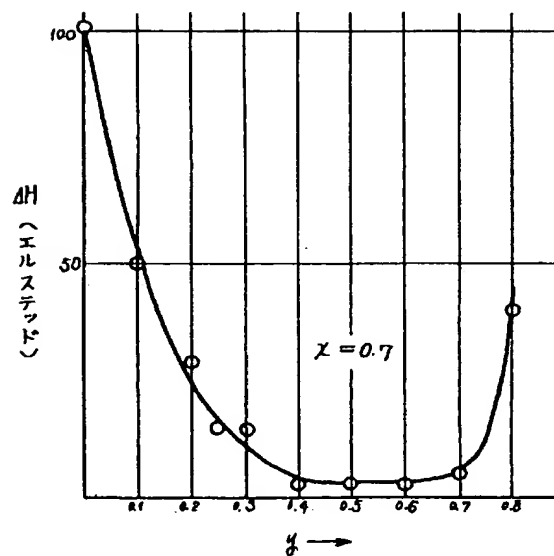
#### 図面の簡単な説明

第1図は本発明の高周波用酸化物磁性材料の飽和磁化特性を示す図、第2図は本発明の高周波用酸化物磁性材料においてジルコニウム(Zr)の量を変化させた場合強磁性共鳴半値巾 $\Delta H$ の変化を示す図、第3図は本発明の高周波用酸化物磁性材料におけるジルコニウム(Zr)による置換効果を説明するための強磁性共鳴半値巾 $\Delta H$ の特性図である。

第1図



第2図



第3図

